

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172459

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

C08F255/00

(21)Application number : 04-351525

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1992

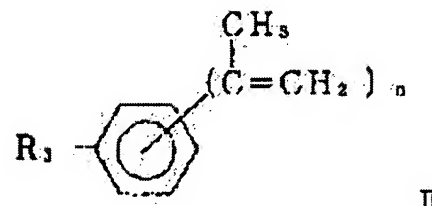
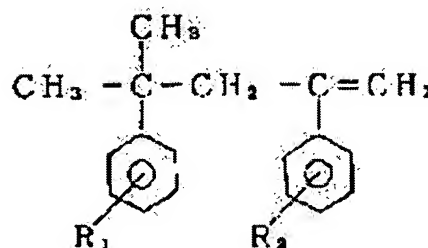
(72)Inventor : SUYAMA SHUJI
ISHIGAKI HIDEYO
OKADA HIROSHI

(54) PRODUCTION OF MODIFIED POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a modified polyolefin having improved grafting efficiency and useful as an extrusion molding material, etc., while preventing the breakage and crosslinking of molecular chain by modifying a polyolefin with a specific vinyl monomer and a peroxide in the presence of a specific compound.

CONSTITUTION: The objective modified polyolefin is produced by modifying 100 pts.wt. of a polyolefin such as PP with a modifying agent consisting of preferably 0.1-5 pts.wt. of a vinyl monomer having carbonyl group, hydroxyl group, epoxy group, alkoxysilyl group or amino group (e.g. maleic acid) and preferably 0.05-2 pts.wt. of a peroxide such as dicumyl peroxide in the presence of preferably 0.01-3 pts.wt. of one or more compounds selected from a compound of formula I (R1 and R2 are H or 1-4C alkyl) (e.g. 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene) and a compound of formula II (R3 is H or 1-9C alkyl; (n) is 1-3) (e.g. α methylstyrene).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172459

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 255/00

識別記号

MQC

庁内整理番号

7142-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21) 出願番号 特願平4-351525

(22) 出願日 平成4年(1992)12月9日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72) 発明者 須山 修治

愛知県知多郡武豊町字楠4丁目132番地

(72) 発明者 石垣 秀世

愛知県知多郡阿久比町大字矢高字内越19番地

(72) 発明者 岡田 博

愛知県常滑市検原字長曾9番地50

(74) 代理人 弁理士 福田 武通 (外2名)

(54) 【発明の名称】 変性ポリオレフィンの製造方法

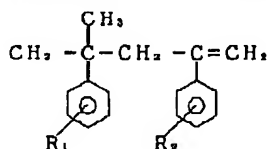
(57) 【要約】

【目的】 分子切断及び架橋を防止し、グラフト効率の高い変性ポリオレフィンを得る。

【構成】 ポリオレフィンを、変性剤としてカルボニル*

*基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アルコキシシリル基あるいはアミノ基を有するビニル単量体とペルオキシドを用いて変性する方法において、この反応を一般式

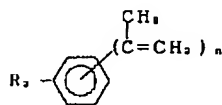
【化1】



(式中R₁及びR₂は水素あるいは炭素数1~4のアルキル基を表す。)

及び一般式

※ ※ 【化2】



(式中R₂は水素あるいは炭素数1~9のアルキル基を表し、nは1~3の整数を表す。)

で示される化合物から選ばれた1種以上の存在下で行う

ことを特徴とする変性ポリオレフィンの製造方法。

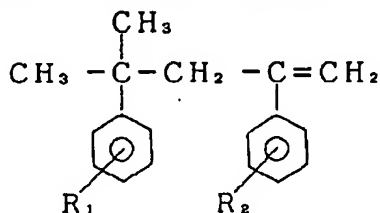
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 変性剤としてカルボニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アルコキシシリル基あるいはアミノ*

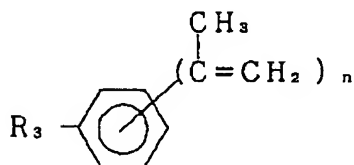
*基を有するビニル単量体とペルオキシドを用いてポリオレフィンを変性する方法において、この反応を一般式【化1】



(式中R₁及びR₂は水素あるいは炭素数1～4のアルキル基を表す。)

及び一般式

※ ※【化2】



(式中R₃は水素あるいは炭素数1～9のアルキル基を表し、nは1～3の整数を表す。)

で示される化合物から選ばれた一種以上の存在下で行うことを特徴とする変性ポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、変性ポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン耐薬品性、耐候性、機械物性の優れた材料であるが、官能基を有しないため、種々の化合物との反応性が小さい。又接着性、塗装性が劣るため、その使用範囲が限定されている。これらの欠点を解決するために、官能基を有するビニル単量体を変性剤としてポリオレフィンにグラフト重合させて、分子内に官能基を持たせる方法が知られている。この方法は通常、ポリオレフィンに官能基を有するビニル単量体とラジカル発生剤としてペルオキシドを混合し、高温で混練する方法が行われている。その際、ペルオキシドによるポリオレフィンの分子切断あるいは架橋等の副反応がおこるという問題がある。分子切断あるいは架橋は変性ポリオレフィンの物性低下あるいは成型性低下の原因になる。これを防止し、グラフト効率を高めるため、種々の添加剤が用いられている。例えば、特開昭62-11703号公報には、ポリオレフィンに無水マレイン酸とペルオキシドを用いてグラフト化させる際に、反応をリン酸化防止剤の存在下で行うことにより、ペルオキシ

ドの反応性を損なうことなく、副反応を抑制する方法が開示されている。又特開平2-258803号公報には、フリーラジカル捕捉剤を添加する方法が開示されている。又従来からジビニルベンゼン等のビニル単量体を添加する方法も知られている。

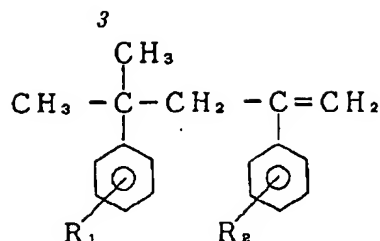
【0003】

30 【発明が解決しようとする課題】上記の方法は、夫々に有用な方法であるが、リン系酸化防止剤、フリーラジカル捕捉剤は、ポリオレフィンの分子切断及び架橋反応の防止には有効であるが、グラフト効率の向上の効果は満足できるものではなかった。又従来からいわゆる架橋助剤として知られているジビニルベンゼン等の多官能あるいは単官能ビニル単量体は、グラフト効率の向上には有効であるが、ポリオレフィンの分子切断及び架橋反応の防止には効果が小さいという欠点があった。

【0004】

40 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の従来法の問題点を解決する方法を長期にわたって研究した結果、それらの問題点を解決した、変性ポリオレフィンの製造方法を見出して本発明を完成した。本発明は、変性剤としてカルボニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アルコキシシリル基あるいはアミノ基を有するビニル単量体とペルオキシドを用いてポリオレフィンを変性する方法において、この反応を一般式

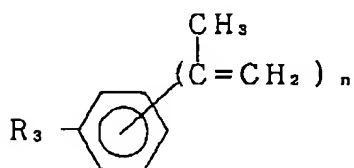
【化3】



(式中R₁ 及びR₂ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル基を表す。)

及び一般式

* * 【化4】



(式中R₃ は水素あるいは炭素数1～9のアルキル基を表し、nは1～3の整数を表す。)

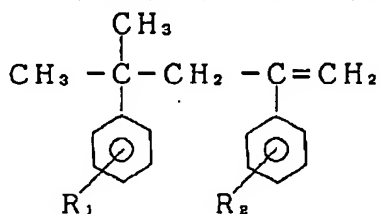
で示される化合物から選ばれた一種以上の存在下で行うことを特徴とする変性ポリオレフィンの製造方法に関する。

【0005】本発明で変性の対象になるポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレン (PP)、エチレンプロピレンコポリマー (EPR)、ポリエチレン (P※

※E)、エチレンブテンコポリマー、エチレンペンテンコポリマーあるいはそれらに、更にポリエン成分を共重合された、エチレンプロピレンジエンコポリマー (EPDM) 等が挙げられる。

【0006】本発明に於て一般式

【化5】



(式中R₁ 及びR₂ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル基を表す。)

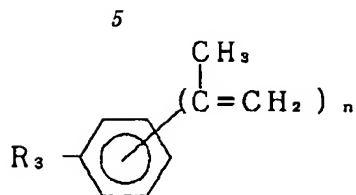
で示される化合物としては、例えば、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2, 4-ジ(3-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2, 4-ジ(4-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2-(3-イソプロピルフェニル)-4-(4-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2-(4-イソプロピルフェニル)-4-(3-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2, 4-ジ(3-メチルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2, 4-ジ(4-メチルフェニル)-4-メ

チル-1-ペンテン、あるいはそれらの混合物などが挙げられる(以下これらを総称してMSD系化合物と略記する)。

40 【0007】本発明に用いられるMSD系化合物は通常、α-メチルスチレン、あるいはベンゼン環に置換基を有するα-メチルスチレンを酸性触媒存在下で二量化させて製造される。

【0008】又本発明に於て一般式

【化6】



(式中R₃は水素あるいは炭素数1～9のアルキル基を表し、nは1～3の整数を表す。)

で示される化合物としては、例えばα-メチルスチレン、o-ジイソプロペニルベンゼン、m-ジイソプロペニルベンゼン、p-ジイソプロペニルベンゼン、1, 2, 4-トリイソプロペニルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロペニルベンゼン、3-イソプロピル-o-ジイソプロペニルベンゼン、4-イソプロピル-o-ジイソプロペニルベンゼン、4-イソプロピル-m-ジイソプロペニルベンゼン、5-イソプロピル-m-ジイソプロペニルベンゼン、2-イソプロピル-p-ジイソプロペニルベンゼン、あるいはそれらの混合物などが挙げられる(以下これらを総称してIPB系化合物と略記する)。本発明において、MSD系化合物とIPB系化合物を併用しても良い。

【0009】本発明で、変性剤として用いるカルボニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アルコキシシリル基あるいはアミノ基を有するビニル単量体としては例えば、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシルプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシルプロピルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルビニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アクリルアミド、メタクリルアミド等を挙げることができる。

【0010】本発明に用いるペルオキシドは具体的には、例えば、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、2, 5-ビス(t-ブチルクミルペルオキシド) 2, 5-ジメチルヘキサン、2, 5-ビス(t-ブチルクミルペルオキシド) 2, 5-ジメチルヘキシン-3、ジ-t-ブチルクミルペルオキシド、イソプロピルクミル-t-ブチルクミルペルオキシド、ビス(α-t-ブチルクミルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシド類あるいは1, 1-ビス(t-ブチルクミルペルオキシド)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルクミルペルオキシド)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルクミルペルオキシド)シクロドデカン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルクミルペルオキシド)パレレート、エチル-3, 3-ビス(t-ブチルクミルペルオキシド)ブチレート、3, 3, 6, 6, 9, 9-ヘキサメチル-1, 2, 4, 5, -テトラオキシシクロノナンなどのペルオキシケタール類、ビス(t-ブチルクミルペルオキシド)イソフタレー

ト、t-ブチルクミルペルオキシベンゾエート、t-ブチルクミルペルオキシアセテートなどのペルオキシエステル類が挙げられる。

【0011】本発明においてMSD系化合物及びIPB系化合物の使用量はポリオレフィン100重量部に対して通常0.01～3重量部が用いられる。0.01重量部未満ではポリオレフィンの分子切断あるいは架橋反応を抑える効果が十分でなく、又3重量部を越えるとグラフト効率が低下する傾向にあり好ましくない。

【0012】本発明において、変性剤として用いるビニル単量体の使用量はポリオレフィンの100重量部に対して、0.1～5重量部が用いられる。0.1重量部未満では、変性の効果が十分でなく、又5重量部を超えて用いると、ポリオレフィンの機械物性を低下させることになり、何れも好ましくない。又、本発明においてペルオキシドの添加量はポリオレフィン100重量部に対して通常0.05～2重量部が用いられる。0.05重量部未満ではグラフト効率が低下し、2重量部を越えるとポリオレフィンの分子切断、あるいは架橋反応が多くなり、何れも好ましくない。

【0013】本発明の製造方法は通常、連続混練押出機等の混合、グラフト重合を連続的に行うような装置を用いて行われる。本発明の反応は一般に140～250℃で行われる。140℃未満では、ポリオレフィンの粘度が高く均一の組成物が得られない。又250℃を越えるとポリオレフィンの劣化が起こり好ましくない。本発明で得られる変性ポリオレフィン、射出成形、射出成形用の材料に用いることができる。

【0014】

【発明の効果】本発明の変性ポリオレフィンの製造方法は、以下に述べる特徴を有している。即ち、ポリオレフィンの分子切断及び架橋を防止すると共に、グラフト効率を向上させることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。例中化合物の略号は以下の化合物を意味する。

BuP: m-ビス(α-t-ブチルクミルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(日本油脂製パーブチルP、純度99%)

25B: 2, 5-ビス(t-ブチルクミルペルオキシド) 2, 5-ジメチルヘキサン(日本油脂製パーヘキサ25B、純

度92%)

25Y: 2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) 2, 5-ジメチルヘキシン-3 (日本油脂製パーヘキシン25B、純度90%)

MSD: 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン (日本油脂製ノフマーMSD、純度95%)

MDIB: m-ジイソプロピルベンゼン

α MS: α -メチルスチレン

DVB: ジビニルベンゼン

BHT: 2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール

SPD: ジステアarylペンタエリスリトールジフォスファイト

【0016】実施例 1

日本石油化学 (株) 製ポリプロピレン (J650G、MI値8.0、プロピレン-エチレンブロック共重合体) 5000g、無水マレイン酸25g、BuP20g及びMSD30gを混合し、混練押出機に供給し190~200℃で混練し、ペレットを製造した。このペレットから30 μ mの厚さのフィルムを作成し、100℃の乾*

* 燥器中で未反応無水マレイン酸を揮発させた後、IR分析でC=Oの量を定量することにより無水マレイン酸のグラフト効率を測定した。又ASTM D-638ダンベル試験片1号型を射出成型により作成し、引張強度測定を行った。その混合組成及び測定結果を表1に示す。

【0017】実施例 2~4

実施例1において、ペルオキシド及び添加剤の種類と使用量を表1に示すように変えた他は実施例1に準じて操作を行った。この混合組成及び測定結果を表1に示す。

【0018】実施例 5

日本石油化学 (株) 製ポリプロピレン (J650G) 5000g、無水マレイン酸25g、25Y30g及びMSD20gを混合し、混練押出機に供給し190~200℃で混練し、ペレットを製造し、実施例1と同様にグラフト効率引張強度の測定を行った。その混合組成及び測定結果を表1に示す。

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリオレフィン (g)	ポリプロピレン共重合体 5000	ポリプロピレン共重合体 5000	ポリプロピレン共重合体 5000	ポリプロピレン共重合体 5000	ポリプロピレン 5000
ビニル単量体 (g)	無水マレイン酸 25	無水マレイン酸 25	無水マレイン酸 25	無水マレイン酸 25	無水マレイン酸 25
ペルオキシド (g)	BuP 20	BuP 20	BuP 20	25B 10	BuP 30
一般式化1、 化2で示される化合物	MSD 30	MDIB 30	α MS 30	MDIB 50	MSD 20
最大強さ (kg/cm ²)	250	265	232	273	246
破断伸び (%)	>500	>500	>500	>500	>500
グラフト効率 (%)	71	75	63	77	64

【0019】比較例 1~4

実施例1、4、5において、添加剤を用いないか、ある

※に準じて操作を行った。その混合組成及び測定結果を表2に示す。

いは表2に示した添加剤を用いた他は実施例1、4、5※

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリオレフィン (g)	ポリプロピレン共重合体 5000	ポリプロピレン共重合体 5000	ポリプロピレン共重合体 5000	ポリプロピレン 5000
ビニル単量体 (g)	無水マレイン酸 25	無水マレイン酸 25	無水マレイン酸 25	無水マレイン酸 25
ペルオキシド (g)	BuP 20	BuP 20	25B 30	BuP 30
添加剤 (g)	-	DVB 30	BHT 10	SPD 10
最大強さ (kg/cm ²)	204	235	258	263
破断伸び (%)	>500	>500	>500	>500
グラフト効率 (%)	43	57	52	63

【0020】表1及び表2より、本発明の製法は、MS 例の製法と比べて、グラフト効率が向上した。又最大強D、MDIB及び α -メチルスチレンを添加しない比較 50 度が向上した。これに対し、比較例は、何れもグラフト

効率が低く、又最大強度あるいは伸びが小さく、ポリプロピレンの分子切断が、起こったことを示している。

【0021】実施例 6

住友化学(株)製ポリプロピレン(ノーブレンH501 MI値3.5)5000g、アクリル酸50g、BuP 20g、MSD 10g及びMDIB 10gを混合し、混練押出機に供給し190~200℃で混練し、ペレットを製造した。このペレットのグラフト効率を測定した結果67%であった。又引張強度測定を行った。その結果、最大強度370kg/cm²、破断伸びは500%以上であった。

【0022】比較例 5

実施例6においてMSDとMDIBを用いる代わりに、DVB 20gを用いた他は実施例6に準じて実施した。ペレットのグラフト効率を測定した結果58%であった。又最大強度341kg/cm²、破断伸び450%であった。

【0023】実施例6及び比較例5は、本発明の方法は、比較例の方法に比し最大強度及びグラフト効率が向上することを示している。

【0024】実施例 7

日本合成ゴム(株)製EPR(EP11)5000g、グリシジルメタクリレート(GMA)50g、25B 25g、MSD 10gを混合し、混練押出機に供給し190~200℃で混練し、ペレットを製造した。このペレットを30μmの厚さのフィルムにし、n-ヘキサンに浸漬して未反応GMAを抽出した後、IR分析でエポキシ基を定量することによりグラフト効率を測定した。その結果グラフト効率は52%であった。又ペレットをトルエンに浸漬して溶解し、不溶分のゲルを測定した結果2%であった。

【0025】比較例 6

実施例7においてMSDを用いない他は実施例7に準じて実施した。GMAのグラフト効率は44%であった。又ゲル分は6%であった。

【0026】実施例7及び比較例6から、MSDを添加することにより、GMAのグラフト効率を向上させ、又架橋反応を抑制したことを示している。

【0027】実施例 8

昭和電工(株)製高密度ポリエチレン(C4502)5000g、ビニルトリメトキシシラン100g、25B 25g、MSD 10gを混合し、混練押出機に供給し190~200℃で混練し、ビニルトリメトキシシラン変性ポリエチレンのペレットを製造した。このペレット1gを200mlの沸騰トルエンに3時間浸漬して溶解し、不溶分のゲルを測定した結果3%であった。更に前記ペレットから0.3mm厚さのシートを作成し、100℃の熱水に24時間浸漬して架橋を行った。その後同様に沸騰トルエンに浸漬してゲル分を測定した結果75%であった。

【0028】比較例 7

実施例8においてMSD 10gの代わりにSPD5g用いた他は実施例8に準じて実施した。ペレットのゲル分は5%であった。又熱水浸漬架橋後のゲル分は64%であった。

【0029】実施例8及び比較例7から、MSDを添加することにより、グラフト化時においてポリエチレンの架橋が抑制され、又ビニルトリメトキシシランのグラフト率が向上したことにより、熱水浸漬による架橋度が向上したことを示している。

【0030】実施例 9

出光石油化学(株)製低密度ポリエチレン(0434G)5000g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)100g、BuP 25g、αMS 20gを混合し、混練押出機に供給し190~200℃で混練し、ペレットを製造した。このペレット1gを200mlの沸騰トルエンに3時間浸漬し、不溶分のゲルを測定した結果5%であった。又別に1gのペレットを室温でトルエン50mlに24時間浸漬し、トルエン相を濃縮後、ガスクロマトグラフで抽出した未反応HEMAを定量することによりグラフト率を測定した結果39%であった。

【0031】比較例 8

実施例9においてαMSを用いない他は実施例9に準じて実施した。ペレットのゲル分は7%であった。又HEMAのグラフト率は36%であった。

【0032】実施例9及び比較例8から、αMSを添加することにより、グラフト化時においてポリエチレンの架橋が抑制され、又HEMAのグラフト率が向上したことを示している。

【0033】実施例 10

日本合成ゴム(株)製EPDM(EP43)5000g、アクリルアミド 150g、BuP 35g、MSD 30gを混合し、混練押出機に供給し190~200℃で混練し、ペレットを製造した。このペレット1gを200mlの沸騰トルエンに3時間浸漬し、不溶分のゲルを測定した結果3%であった。又別に1gのペレットを室温でエタノール50mlに24時間浸漬し、エタノールを濃縮後、ガスクロマトグラフで抽出した未反応アクリルアミドを定量することによりグラフト率を測定した結果63%であった。

【0034】比較例 9

実施例10においてMSDを用いない他は実施例10に準じて実施した。ペレットのゲル分は8%であった。又アクリルアミドのグラフト率は54%であった。

【0035】実施例10及び比較例9から、MSDを添加することにより、グラフト化時においてEPDMの架橋が抑制され、又アクリルアミドのグラフト率が向上したことを示している。